### (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

## (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2002年1月10日(10.01.2002)

**PCT** 

(10) 国際公開番号 WO 02/03486 A1

(51) 国際特許分類7:

H01M 4/04, 4/02, 10/40

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/05536

(22) 国際出願日:

2001年6月27日(27.06.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2000-198170 特願2001-141514 2000年6月30日(30.06.2000) JP 2001年5月11日(11.05.2001) JP

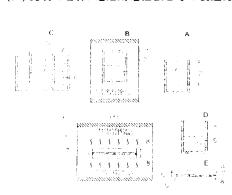
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電 器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]: 〒571-8501 大阪府門真市 大字門真1006番地 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤松 仁 (FUJI-MATSU, Hitoshi) [JP/JP]: 〒386-1102 長野県上田市上 田原 1088-7 Nagano (JP). 飯島孝志 (HJIMA, Takashi) [JP/JP]: 〒396-0011 長野県伊那市大字伊那部5702-2 Nagano (JP). 白根隆行 (SHIRANE, Takayuki) [JP/JP]: 〒570-0032 大阪府守口市菊水通4-15-7 Osaka (JP). 芳 澤浩司 (YOSHIZAWA, Hiroshi) [JP/JP]: 〒573-0151 大 阪府枚方市藤阪北町22-5-506 Osaka (JP). 越名 (KOSHINA, Hizuru) [JP/JP]: 〒572-0019 大阪府寝屋 川市三井南町30-2-214 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 石原 勝(ISHIHARA, Masaru): 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満3丁目1番6号 辰野西天満ビ ル5階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

/続葉有/

(54) Title: CELL ELECTRODE PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING IT, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SEC-ONDARY CELL USING THEM

(54) 発明の名称: 電池用電極板とその製造方法及びこれらを用いた非水電解液二次電池



(57) Abstract: A method for manufacturing a cell electrode plate comprising: the step of mixing a polyolefin resin (1) with a solvent (3); the step of preparing a gel solution (5) having a totally high viscosity by heating the mixture of the polyolefin resin and the solvent at a temperature to melt the polyolefin resin partially or totally: the step of forming an insulating layer (8) by applying the gel solution to the surface of an anode or eathode (7); and the step of heating the anode or cathode having the insulating layer formed thereon.

(57) 要約:

電池用電極板の製造方法であって、ポリオレフィン系樹脂 (1) に溶媒 (3) を混合する工程と、前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、ポリ オレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱し、全体として粘度 の高いゲル化したゲル状溶液(5)を作製する工程と、前記ゲル状溶液を正極板 または負極板(7)の表面に塗布して絶縁層(8)を形成する工程と、絶縁層を 形成した前記正極板または負極板を加熱する工程とを有している。

(84) 指定国τ広域: ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FL, FR, GB, GR, JE, JT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

国際調査報告書

### 明細書

電池用電極板とその製造方法及びこれらを用いた非水電解液二次電池

4

# 5 技術分野

本発明は、主として非水電解液二次電池における正、負の電極板を製造する方法に関するものである。

## 背景技術

- 10 近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高まっている。その中でも、リチウムを活物質とするリチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。しかし、この非水電解液二次電池の正極板、負極板、セパレータは、それぞれ独立に構成されており、一般的にセパレータの面積が最も広く、負極板、正極板の順に狭くする必要があることから、セパレータのみの面積部分が存在する。その結果としてセパレータの電池容量に関与しない部分が電池空間を大きく占めることとなり、電池の単位体積あたりの放電容量を低減させることになる。
- 20 さらにセパレータ、正極板及び負極板は、それぞれが独立に存在しているため、セパレータと正極板または負極板との間に隙間が生じる。そのため充放電中の電極板表面と電解液等の反応により発生したガスがその隙間に溜まり、電池特性を劣化させることもある。
- 電極板とセパレータを一体化させる方法として、熱溶着を用いたポリマー電 25 池の工程が挙げられる(米国特許 5 4 6 0 9 0 4 号)。ここでは、セパレータと 電極板をそれぞれ個別に作製し、熱溶着によって電極板とセパレータを一体化させている。さらに、セパレータを多孔性膜とするため、セパレータ成膜時に可塑

剤を含有させ、熱溶着後に可塑剤を抽出する工程を有する。そのため、工程が非常に複雑になり、生産性の低下やコスト増加で不利となる。

また、電極板とセパレータを一体化させる別の方法として、電極板上に絶縁層を塗布する、特開平10-50348号公報、特開平11-288741号公報等が開示するものがある。特開平10-50348号公報では、電極板に加熱溶解したポリエチレンワックスを塗布し、その後サーマルヘッド等を用いて孔をあけている。すなわち、この方法では、塗布した樹脂層はいずれの場合にも均質膜になり、セパレータとして機能させるには何らかの方法で孔をあけて多孔膜とする必要があるからである。また、特開平11-288741号公報には、高分子材料を溶媒に溶融させ塗布を行う一般的な高分子フィルム生成法が記載されているが、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂に対し溶解性に富んだ溶媒がないことから、このような一般的な方法では絶縁層膜の作製は極めて困難である。そのため、当該公報においても高分子材料としてポリオレフィン系樹脂が挙げられていない。

15 本発明は上記従来の課題に鑑みてなされたもので、比較的安価ながら電池に対し安定な素材であるポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂をセパレータとして使用しながらも、正極板または負極板に前記ポリオレフィン系樹脂を塗布して、正極板または負極板と絶縁層を一体化し、電池内空間に占めるセパレータのみの体積をなくし、かつ正極板または負極板と絶縁層の界面接合を向上させることにより電池特性を向上させることができる電池用電極板の製造方法を提供することを目的としている。

### 発明の開示

5

10

上記目的を達成するために、本願第1発明に係る電池用電極板の製造方法は、 25 正極板または負極板の絶縁層として用いるポリオレフィン系樹脂に溶媒を混合す る工程と、前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、前記ポリオレフィン 系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲ

3

ル化したゲル状溶液を作製する工程と、前記ゲル状溶液を正極板または負極板の 表面に塗布して絶縁層を形成する工程と、前記絶縁層を形成した正極板または負 極板を加熱する乾燥工程とを有していることを特徴としている。

この電池用電極板の製造方法では、セパレータに相当する絶縁層と正極板または負極板の面積を等しくできるため、従来はセパレータのみが占めていた部分を利用できるようになり、電池単位体積あたりの放電容量を向上させることができると共に、絶縁層と正極板または負極板が一体化しているため、従来のセパレータよりも界面の接合が改善され、電池特性を向上させることができる。

また、本願第2発明に係る電池用電極板の製造方法は、ポリオレフィン系樹脂を溶媒に混合する工程と、この混合物をポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度に加熱して、全体として粘度の高いゲル状にしたゲル状溶液に作製する工程と、ポリオレフィン系樹脂単独状態からゲル状溶液に至る任意の段階においてポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂を添加する工程と、前記ゲル状溶液を正極板又は負極板の表面に塗布する工程と、ゲル状溶液が塗布された正極板又は負極板を加熱してゲル状溶液を正極板又は負極板の絶縁層に形成する乾燥工程とを有することを特徴とする。

この第2発明に係る電極板の製造方法によれば、ポリオレフィン系樹脂を主体として形成される絶縁層の耐熱温度を向上させることができる。ポリオレフィン系樹脂は樹脂の中では溶融温度が低く、ユーザの誤った使用などにより電池がポリオレフィン系樹脂の溶融温度を越える高温環境下に曝されたときにポリオレフィン系樹脂は溶融して変形滴下する恐れがあるが、溶融温度の高いフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂が添加されていることにより樹脂の粒子間が互いに連結された状態が得られ、溶融していないフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂によりポリオレフィン系樹脂の変形滴下が防止される。

5

10

15

図1A~図1Fは、本発明の第1の実施形態に係る電池用電極板の製造工程の 各工程を模式的に示した図であり、

5 図3は、本発明の第3の実施形態に係る電池用電極板の製造方法の手順を示すフローチャートである。

# 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施形態について図面を参照しながら説明する。
10 図 1Aから図 1Fは、本発明の電池用電極板の製造方法を具現化するための製造工程の各工程を模式的に図示したものである。先ず図 1Aに示す工程では、絶縁層として用いるゲル状溶液 5 を作製するのに必要なポリオレフィン系樹脂 1 として、繊維状のポリエチレン粉末を被加熱容器 2 内に入れ、さらにトルエン、デカリン、テトラクロロエタン、キシレン、ジクロロベンゼンまたは N ーメチルピロリドンのうちいずれかを溶媒 3 として被加熱容器 2 内に入れる。このとき、被加熱容器 2 内では、ポリオレフィン系樹脂 1 が溶媒 3 に対して溶解するのではなく混合されるだけである。またポリオレフィン系樹脂 1 として用いるポリエチレンは、撥水性および撥油性が低く、かつ耐薬品性にすぐれていることから溶媒 3 中でも不活性である。

次に図 1Bに示すように、被加熱容器 2 は、ガラス封印された状態で加熱室 4 内に収納されて、内部のポリオレフィン系樹脂 1 および溶媒 3 が所定の温度になるまで加熱される。ここでポリオレフィン系樹脂 1 は溶媒 3 の存在によって融点が低下しており、上記所定の温度はポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下であってポリオレフィン系樹脂 1 の一部又は全体が溶融する温度に設定される。この所定の温度はポリオレフィン系樹脂 1 がポリエチレンである場合に、1 4 0 ℃が最も好ましい。これによりポリオレフィン系樹脂 1 としてのポリエチレンは、その一

5

部又は全体が溶媒3中に溶けだして、全体として粘度の高い溶液状にゲル化し、 ゲル状溶液5を作製する。

続いて、ゲル状溶液 5 は、例えば図 1 Cに示すように、被加熱容器 2 を氷水 6 に浸漬する等の方法により、急激にほぼ 0  $\mathbb C$  の温度に低下するように冷却される。このようにゲル状溶液 5 を急激に冷却した場合には、冷却時のポリエチレンゲル化状態を均一化して、同一品質を維持したゲル状溶液 5 を再現性良く得られるため、実用化に際して生産性が向上すると共に、後述する乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。これに対し、ゲル状溶液 5 を徐々に冷却した場合には、その冷却過程における冷却時間や温度差などの温度履歴に伴って冷却後のゲル状溶液 5 の品質にばらつきが生じる。

5

10

上記ゲル状溶液 5 は図 1Dに示すように、一旦常温とされた後に、図 1Eに示すように正極板または負極板 7 の両側表面上に加圧しながら所定の厚みに塗着され、絶縁層 8 を形成する。

続いて、絶縁層8が形成された正極板または負極板7は図1Fに示すように、 乾燥室9内に収容して加熱される。このとき乾燥室9の温度はゲル状溶液5中の 溶媒の融点以上であって、ポリオレフィン系樹脂1の融点以下に設定される。ゲ ル状溶液5は、上記温度で加熱されることにより内部に含有される溶媒3が蒸発 飛散するのに伴ってポリオレフィン系樹脂1の表面とその近傍に一部溶出したポ リオレフィン系樹脂が析出する。これらが相互に結合して多孔質となり、多孔性 20 の絶縁層8を形成することができる。最後に、この電極板を所定の寸法に打ち抜 き、または切断することにより、所定の電池用電極板となる。

上記工程を経て得られた電極板は、正極または負極が従来のセパレータに相当する絶縁層8と一体となっているため、極板面積を大きくすることができ、電池単位体積あたりの放電容量が向上する。

25 また、正極板または負極板と絶縁層との界面の接合性の向上により、電池特性が向上する。

20

なお、上記の実施形態では、ポリオレフィン系樹脂1としてポリエチレンを 用いる場合を例示して説明したが、このポリオレフィン系樹脂1としてはポリエ チレン以外の結晶性を有する、例えばポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポ リブテンなどを用いても、ゲル化可能な適当な溶媒3を選定することによって上 述と同様の効果を得ることができる。

以下、本発明者らが試みた上記電極板の製造方法の実施例について説明する。 〔第1の実施例〕

15 これらの電極板を用いて電池を作製したところ、通常のセパレータを用いた 電池よりも電池単位体積あたりの放電容量が向上し、高負荷特性にも優れた電池 が得られた。

なお、以下に説明する各実施例は上記第1の実施例における一部のみを変更 するものであるため、以下の各実施例の説明では、第1の実施例に対して変更し た内容のみを列記することにする。

〔第2の実施例〕

溶媒3としてテトラリンを用い、この溶媒3とポリエチレン粉末との混合物 を、これらの全体が105℃に昇温するまで加熱した。

〔第3の実施例〕

25 溶媒3としてデカリンを用い、この溶媒3とポリエチレン粉末との混合物を、 これらの全体が110℃に昇温するまで加熱した。

〔第4の実施例〕

## 〔第5の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリプロピレン粉末(融点 1 5  $8 \sim 1$  6 0  $\mathbb{C}$ ) を用い、このポリプロピレン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 1 4 0  $\mathbb{C}$  に昇温するまで加熱した。

# 10 〔第6の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂1として、ポリメチルペンテン粉末を用い、このポリメチルペンテン粉末と溶媒3の混合物を、これらの全体が150℃に昇温するまで加熱した。

### 〔第7の実施例〕

15 ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリブテン粉末 (融点  $1 \ 2 \ 6 \sim 1 \ 2 \ 8 \ {\mathbb C}$  ) を用い、このポリブテン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が  $1 \ 2 \ 0 \ {\mathbb C}$  に昇温するまで加熱した。

#### 〔第8の実施例〕

25

上記ゲル状溶液 5 を Li Co O<sub>2</sub> を活物質とする正極板または負極板 7 に塗布 20 した。

以上の各実施例により得られた電池用電極板を用いた非水電解液二次電池においても、所要の充放電サイクル寿命を確保でき、かつ良好な保存特性が得られると共に、放電容量が向上したことを確認することができた。またいずれの電池においても、ポリエチレン製のセパレータを用いた場合と比較して安価に作製することができる。

ところで、電池を装着した携帯電子機器が暖房機や加熱機あるいは火のそば に置かれていたような場合に、電池は異常な高温に曝されることになる。そんな

PCT/JP01/05536

ときにも電池が破裂したり発火したりしないよう安全の確保が要求されており、その指針としてUL安全規格があり、厳しい安全条件が規定されている。「家庭用及び商用バッテリーに関するUL安全規格(UL2054)」に定められた環境テストの中に加熱テストがあり、電池を150±2℃の温度環境まで上昇させ、この状態を10分間維持した後でも電池に発火または爆発が生じないことと規定されている。このような電池は高温の環境下で比較的長時間にわたって放置された場合においても電池の安全が確保されるようにするには、前述した絶縁層8の耐熱性を向上させることが重要となる。

本発明の第2及び第3の各実施形態は、耐熱性の高い絶縁層を形成するため 10 に、第1の実施形態で示したポリオレフィン系樹脂に、フッ素系樹脂及び/又は イミド系樹脂を添加したもので、前記UL安全規格に定められた加熱テストをクリアする非水電解液二次電池を構成することができる。

以下、第2及び第3の各実施形態に係る電池用電極板の製造方法について説明する。尚、以下に示す第2及び第3の各実施形態では、製造方法の工程手順をフローチャートとして示しているが、混合、加熱、冷却、乾燥等を実施するための構成は第1の実施形態において図1Aから図1Fまでに示した状態と共通する。

15

20

図2は、第2の実施形態に係る電池用電極板の製造工程を示すフローチャートである。まず、第1の工程(S1)において、ポリオレフィン系樹脂1を溶媒3に混合する。具体的にはポリオレフィン系樹脂1として、粉末状のポリエチレン、ポリプロピレン等、好ましくは繊維状の粉末を適用することができ、溶媒3としてはトルエン、Nーメチルピロリドン等を適用することができる。ここでは繊維状粉末のポリエチレンとNーメチルピロリドンとの組み合わせを適用した。この工程は第1の実施形態において図1Aに示した工程と共通する。

また、第2の工程(S2)において、粉末状のフッ素系樹脂及び/又はイミ 25 ド系樹脂に溶媒3を混合する。具体的にはフッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリ デン、溶媒3としてN-メチルピロリドンの組み合わせ、イミド系樹脂としてポリイミド、溶媒3としてアセトンの組み合わせを適用することができる。これら

の組み合わせにおける溶媒 3 は樹脂の一部あるいは全体を溶融させるものが好適であって、特にその種類を限定するものではない。ここではフッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデン、溶媒 3 としてN - メチルピロリドンを適用し、ポリフッ化ビニリデンの表面がN - メチルピロリドンにより溶融した状態の混合物に作製した。尚、ポリオレフィン系樹脂に対するフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂の添加割合は、ポリオレフィン系樹脂 1 の 5 %以上、好ましくは 1 0 %以上とする。また、第 1 及び第 2 の各工程(S 1 、S 2 )は、いずれが先でも平行した作業であってもよい。

次に、第3の工程(S3)において、上記第1の工程によって作製されたポリオレフィン系樹脂1と溶媒3との混合物に、第2の工程によって作製されたフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂と溶媒3との混合物を添加して2種混合物を作製する。この2種混合物では、ポリエチレンはN-メチルピロリドンに溶融せず混合されただけの状態、ポリフッ化ビニリデンはその表面が溶融した状態で混合されている。

 次に、第4の工程(S4)において、前記2種混合物を、ポリオレフィン系 樹脂1の融点以下であってポリオレフィン系樹脂1の一部又は全体が溶融する温度に加熱する。ここではポリオレフィン系樹脂1がポリエチレンであるので、1 40℃が最も好ましい温度である。この加熱によりポリエチレンはその一部又は全体が溶媒3中に溶けだし、その中に表面が溶融したポリフッ化ビニリデンが混
 合して、全体として粘度の高い溶液状にゲル化になったゲル状溶液5となる。

次に、第5の工程(S5)において、ゲル状溶液を急激にほぼ0℃の温度に低下するように冷却する。このようにゲル状溶液を急激に冷却した場合には、冷却時のポリエチレンゲル化状態を均一化して、常に同一品質を確実に維持したゲル状溶液を再現性良く得ることができ、実用化に際して生産性が向上すると共に、後述する乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。

25 後述する乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。

次に、第6の工程(S6)において、ゲル状溶液を一旦常温とした後に、正極板または負極板7の両側表面上に加圧しながら所定の厚みに塗着する。

10

続いて、第7の工程(S7)において、ゲル状溶液が塗布された正極板または負極板7を加熱する乾燥工程が実施される。このときの加熱温度はゲル状溶液中の溶媒の融点以上であって、ポリオレフィン系樹脂1の融点以下に設定される。正極板または負極板7が前記温度で加熱されることにより、ゲバ状溶液5は内部に含有される溶媒3が蒸発飛散するのに伴ってポリオレフィン系樹脂1の表面とその近傍に一部溶出したポリオレフィン系樹脂1が析出する。これらが相互に結合して多孔質となり、多孔性の絶縁層に形成される。

5

10

15

20

この加熱により溶媒3が飛散してフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂を含むポリオレフィン系樹脂1が固体状態になった絶縁層8が正極板又は負極板7上に形成されるので、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、所定の電池用電極板が得られる。

上記工程を経て得られた電極板は正極または負極がセパレータに相当する絶縁層8と一体となっているため、極板面積を大きくすることができ、電池単位体積あたりの放電容量が向上する。また、正極板または負極板7と絶縁層8との界面の接合性の向上により、電池特性が向上する。

また、上記第2の実施形態により製造された電極板は、ボリオレフィン系樹脂1にフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂が添加されているので耐熱性が向上し、この電極板を用いて製作された電池が高温に曝されたときの安全性を確保することができる。即ち、少なくともその表面が溶融したボリオレフィン系樹脂1と、フッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂とは互いの溶融した部分で連結された状態となるので、電池が高温環境に曝され、その温度がボリオレフィン系樹脂1の溶融温度を越えてポリオレフィン系樹脂1が溶融する状態となっても溶融温度の高いフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂との連結により溶融に伴う流動が阻止され、絶縁層8が流動することによる内部短絡等が防止される。

25 尚、上記第2の実施形態においては、ポリオレフィン系樹脂1にフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂を添加するのに、各樹脂をそれぞれ溶媒3に混合した後に各混合物を混ぜ合わせているが、各樹脂が粉末の状態で混合し、その混合物

を溶媒3に混ぜ合わせるようにしても、ポリオレフィン系樹脂1にフッ素系樹脂 及び/又はイミド系樹脂を添加したゲル状溶液5を作製することができる。

次に、本発明の第3の実施形態に係る電極板の製造方法について、図3に示すフローチャートを参照して説明する。尚、第1及び第2の実施形態と共通する工程については、その説明は概略にとどめる。

5

10

25

図3において、第1の工程(S11)から第3の工程(S14)までの手順は第1の実施形態の手順と同様である。まず、ポリオレフィン系樹脂1を溶媒3に混合し(S11)、この混合物を加熱してポリオレフィン系樹脂1の一部又は全体が溶融するようにしてゲル状溶液5を作製する(S12)。続いて、このゲル状溶液5を急激に冷却して品質の安定化を図る(S13)。

次に、フッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂を溶媒3に混合する(S14)。 前述したように溶媒3はフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂の一部又は全体を 溶融するものが適用され、フッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂は少なくともそ の表面が溶媒3に溶融した状態の混合物が得られる。

15 次いで、この混合物を前記ゲル状溶液 5 に添加混合してゲル状混合溶液を作製する(S15)。ゲル状溶液 5 中では第2の工程における加熱によりポリオレフィン系 1 樹脂は、その一部または全体が溶媒 3 に溶融しており、一方、そこに添加されたフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂も、その一部または全体が溶媒3 に溶融しているので、混合されたとき溶融部分で互いに連結された状態となったゲル状混合溶液が作製される。

次に、このゲル状混合溶液を正極板又は負極板7に所定の厚さになるように 塗着し(S16)、正極板又は負極板7を加熱する乾燥工程により塗着されたゲ ル状混合溶液から溶媒3を蒸発させて多孔質の絶縁層に形成する(S17)。こ の加熱により溶媒3が飛散してフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂を含むポリ オレフィン系樹脂1が固体状態になった絶縁層8が正極板又は負極板7上に形成 されるので、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、 所定の電池用電極板が得られる。

5

10

# 産業上の利用可能性

本発明の電池用電極板の製造方法によれば、極板面積を大きくできることから、正極板または負極板と従来のセパレータに相当する絶縁層界面との接合を改良することが出来ることから、電池単位体積あたりの放電容量を向上及びサイクル特性等の電池特性を改善する上で有用である。

# 請求の範囲

1. ポリオレフィン系樹脂 (1) に溶媒 (3) を混合する工程と、

前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、前記ポリオ**以**フィン系樹脂 の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲル化し たゲル状溶液(5)を作製する工程と、

前記ゲル状溶液を正極板または負極板 (7) の表面に塗布して絶縁層 (8) を形成する工程と、

前記絶縁層を形成した正極板または負極板を加熱する乾燥工程とを有してい 10 ることを特徴とする電池用電極板の製造方法。

2. 所定の温度に加熱することによって作製したゲル状溶液(5)を、急激に冷却した後に、正極板または負極板(7)に塗布し、電極板と絶縁層(8)が一体化するようにした請求項1記載の電池用電極板の製造方法。

15

- 3. 乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液(5)中の溶媒(3)の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂(1)の融点以下に設定した請求項1記載の電池用電極板の製造方法。
- 20 4. 絶縁層(8)としてポリエチレンを用い、このポリエチレンを溶媒
   (3)と混合すると共にポリエチレンが十分に均一に溶解する温度に加熱してゲル状溶液(5)を作製するようにした請求項1記載の電池用電極板の製造方法。
- 5. 絶縁層(8)に用いるポリエチレンの形状が繊維状であることを特徴 25 とする請求項4記載の電池用電極板の製造方法。
  - 6. 請求項1記載の製造方法により作製された電池用電極板。

- 7. 請求項6記載の電池用電極板を備えた非水電解液二次電池。
- 8. ポリオレフィン系樹脂(1)を溶媒(3)に混合する工程と、
- 5 この混合物をポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度に加熱して、全体として粘度の高いゲル状にしたゲル状溶液(5)に作製する工程と、ポリオレフィン系樹脂単独状態からゲル状溶液に至る任意の段階において、ポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂を添加する工程と、前記ゲル状溶液を正極板又は負極板(7)の表面に塗布する工程と、
- 10 ゲル状溶液が塗布された正極板又は負極板を加熱してゲル状溶液を正極板又 は負極板の絶縁層(8)に形成する乾燥工程とを有することを特徴とする電池用 電極板の製造方法。
- 9. 溶媒(3)に混合したフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂を、ポリ 15 オレフィン系樹脂(1)を溶媒に混合した混合物に添加する請求項8記載の電池 用電極板の製造方法。
  - 10. 溶媒(3)に混合したフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂を、ゲル 状溶液(5)に添加する請求項8記載の電池用電極板の製造方法。

- 11. ポリオレフィン系樹脂(1)にフッ素系樹脂及び/又はイミド系樹脂 を添加し、これを溶媒(3)に混合する請求項8記載の電池用電極板の製造方法。
- 12. 加熱することによって作製されたゲル状溶液(5)を急激に冷却し 25 た後に正極板または負極板(7)に塗布するようにした請求項8記載の電池用電 極板の製造方法。

15

13. 乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液(5)中の溶媒(3)の 沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂(1)の融点以下に設定した請求項8記 載の電池用電極板の製造方法。

1

- 14. ポリオレフィン系樹脂(1)としてポリエチレンを用いた請求項8記載の電池用電極板の製造方法。
  - 15. ポリエチレンの形状が繊維状であることを特徴とする請求項14記載の電池用電極板の製造方法。

- 16. フッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデン樹脂を用いる請求項8記載の電池用電極板の製造方法。
- 17. イミド系樹脂としてポリイミド樹脂を用いる請求項8記載の電池用電 15 極板の製造方法。
  - 18. 請求項8記載の製造方法により作製された電池用電極板。
  - 19. 請求項18記載の電池用電極板を備えた非水電解液二次電池。

国際出願番号 PCT/JP01/05536

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Α. H01M10/40 Int.  $C1^7 H01M4/04 H01M4/02$ 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/04 H01M4/02 H01M10/40最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 1926-1996年 日本国実用新案公報 1971-2001年 日本国公朋実用新案公報 1994-2001年 日本国登録実用新案公報 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 関連する 引用文献の 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 カテゴリー\* 1 - 19IP 10-50348 A (大日本印刷株式会社), Α 20. 2月. 1998 (20. 02. 98), 全文(ファミリーなし) JP 10-334877 A (445 7)1 - 19Α 18. 12月. 1998 (18. 12. 98), 全文&EP 875950 A2&US 5882721 JP 5-94812 A (東燃株式会社), 1 - 19Α 16.4月.1993 (16.04.93), | X | C欄の続きにも文献が列挙されている。 \* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 もの の理解のために引用するもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献 (理由を付す) 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 国際調査報告の発送日 25.09.03 国際調査を完了した日 14.09.01 特許庁審査官(権限のある職員) 青 木 干 歌 (種) 4X 9351 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/05536

C (続き).       関連すると認められる文献       関連する         引用文献の       関連する		
用文献の   <u>テゴ</u> リー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	全文(ファミリーなし)	
	<b>〈</b>	
	·	
	-	

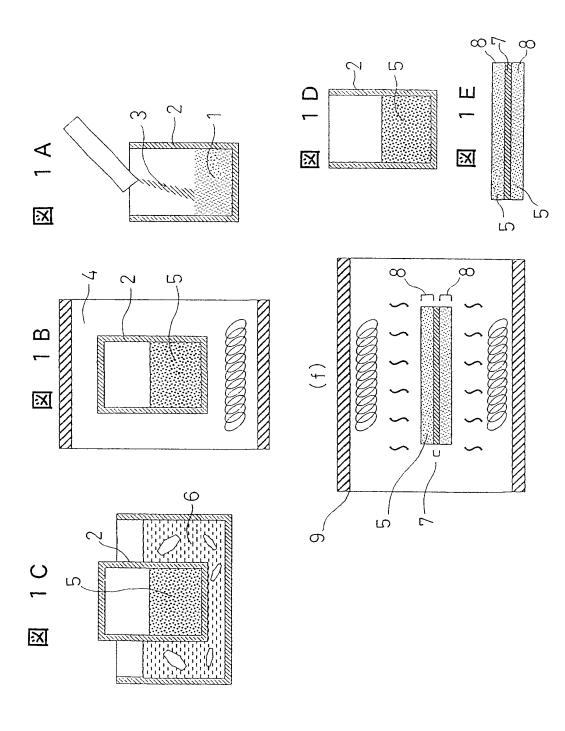
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05536

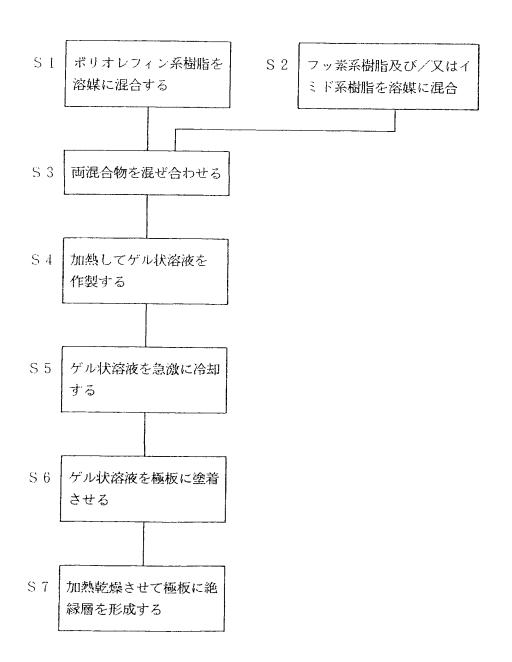
	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01M4/04, H01M4/02, H01M10/40			
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both nat	tional classification and IPC		
	SEARCHED			
Minimum do Int.	ocumentation searched (classification system followed l Cl <sup>7</sup> H01M4/04, H01M4/02, H01M10	by classification symbols) /40		
Jits Koka	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001			
Electronic da	ata base consulted during the international search (nam	e of data base and, where practicable, sea	rch terms used)	
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.	
A	JP 10-50348 A (Dainippon Printi 20 February, 1998 (20.02.98), Full text (Family: none)	ng Co., Ltd.),	1-19	
A	JP 10-334877 A (Imra America Inc.), 18 December, 1998 (18.12.98), Full text & EP 875950 A2 & US 5882721 A		1-19	
A	JP 5-94812 A (Tonen Corporation), 16 April, 1993 (16.04.93), Full text (Family: none)		1-19	
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	L	
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  Date of the actual completion of the international search			he application but cited to derlying the invention claimed invention cannot be ered to involve an inventive eclaimed invention cannot be p when the document is an documents, such a skilled in the art family	
14 September, 2001 (14.09.01)  25 September, 2001 (2001)  Name and mailing address of the ISA/  Authorized officer		(25.09.01)		
Japanese Patent Office				
The transfer of the XV.				

1 / 3



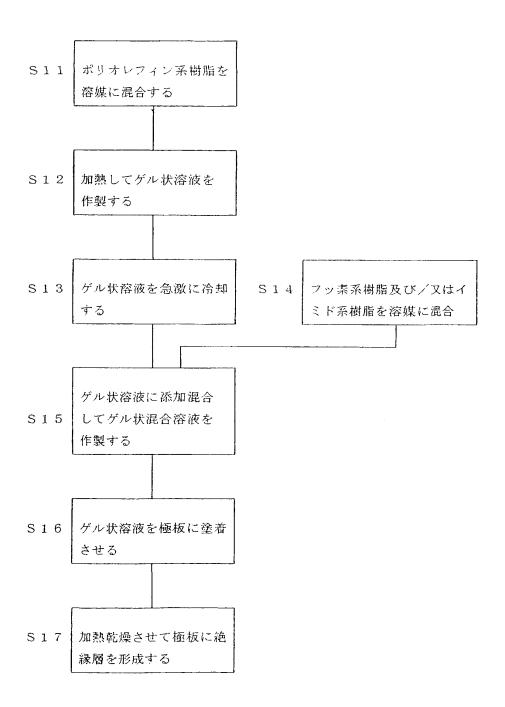
2 / 3

# 図 2



3 / 3

# 図 3



# 特 許 協 力 条 約

PCT

# 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 24939-P02112	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/IS 及び下記5を参照すること。	A/220)		
国際出願番号 PCT/JP01/05536	国際出願日 (日.月.年) 27.06.01 <b>優先</b> 日 (日.月.年) 30.06	. 00		
出願人 (氏名又は名称) 松 下 電	器 産 業 株 式 会 社			
この写しは国際事務局にも送付される		トる。		
この国際調査報告は、全部で	3 ヘーンである。 技術文献の写しも添付されている。			
	くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。 れた国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。			
ー b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。 □ この国際出願に含まれる書面による配列表				
□ この国際出願と共に提出さ	れたフレキシブルディスクによる配列表			
□ 出願後に、この国際調査機	<b>関に提出された書面による配列表</b>			
□出願後に、この国際調査機	関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表			
	る配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まな	い旨の陳述		
書の提出があった。 □ 素売による配列表に記載し	た配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一であ	ス旨の <b>陣</b> 述		
書の提出があった。	が、これのでは、アングル・アイン・アイによることが数に出場ってに出りる。			
2. 請求の範囲の一部の調査	ができない(第1欄参照)。			
3. ② 発明の単一性が欠如してい	いる(第Ⅱ欄参照)。			
4. 発明の名称は 🗓 出	頼人が提出したものを承認する。			
□ 次(	に示すように国際調査機関が作成した。			
_				
5. 要約は 🗓 🗓	願人が提出したものを承認する。			
<b>I</b>	Ⅲ欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の 際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヵ 国際調査機関に意見を提出することができる。			
6. 要約書とともに公表される図は 第 <u>IA〜IE, f</u> 図とする。図 出		·		
П ш	願人は図を示さなかった。			
	図は発明の特徴を一層よく表している。			

#### 国際調査報告

#### A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01M4/04 H01M4/02 H01M10/40

### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01M4/04 H01M4/02 H01M10/40

### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2001年

日本国登録実用新案公報

1994-2001年

日本国実用新案登録公報

1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

#### C. 関連すると認められる文献

し.   幾連すると節のり4んな人臥		
引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP 10-50348 A (大日本印刷株式会社), 20.2月.1998 (20.02.98),	1-19
	全文 (ファミリーなし)	
A	JP 10-334877 A(イムラ アメリカ インコーポレイテッド), 18.12月.1998(18.12.98),	1-19
	全文&EP 875950 A2&US 5882721 A	
A	JP 5-94812 A (東燃株式会社),	1-19
	16.4月.1993 (16.04.93),	

#### X C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性文は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.09.01

国際調査報告の発送日

**25**.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員) 青 木 千 歌



4 X | 9 3 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/05536

C(続き).	関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
	全文(ファミリーなし)		
	·		
<b>5</b>			
		į	
1			
1			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05536

	AND A WICKLES OF STATE OF STAT			
A. CLASS Int.	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01M4/04, H01M4/02, H01M10/40			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both nat	tional classification and IPC		
B. FIELDS	SEARCHED			
Int.	B. FIELDS SEARCHED  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> H01M4/04, H01M4/02, H01M10/40			
Jits Koka	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			
		e of data base and, where practicable, sea	ionis assay	
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	Relevant to claim No.	
A	JP 10-50348 A (Dainippon Printi 20 February, 1998 (20.02.98), Full text (Family: none)	ing Co., Ltd.),	1-19	
A	JP 10-334877 A (Imra America In 18 December, 1998 (18.12.98), Full text & EP 875950 A2 & US 588272		1-19	
А	JP 5-94812 A (Tonen Corporation), 16 April, 1993 (16.04.93), Full text (Family: none)		1-19	
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		priority date and not in conflict with the understand the principle or theory und document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive stee combined with one or more other such combination being obvious to a person document member of the same patent	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family	
14 8	actual completion of the international search September, 2001 (14.09.01)	Date of mailing of the international sea 25 September, 2001		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

国際調査報告の発送日

特許庁審査官(権限のある職員)

背 木

干 歌

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

**25**.09.01

4 X

9351

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

14.09.01

国際調査を完了した日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915

国際出願番号 PCT/JP01/05536 国際調査報告 C (続き). 引用文献の カテゴリー\* 関連すると認められる文献 関連する 請求の範囲の番号 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 全文 (ファミリーなし)

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

# PATENT COOPERATION TREATY

### PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

#### From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISHIHARA, Masaru 5th Floor, Tatsuno Nishi-tenma Bldg.

1-6, Nishi-tenma 3-chome, Kita-ku Osaka-shi, Osaka 530-0047 JAPON

Date of mailing (day/month/year) 10 January 2002 (10.01.02)

Applicant's or agent's file reference

24939-PO2112

IMPORTANT NOTICE

International application No. PCT/JP01/05536

International filing date (day/month/year) 27 June 2001 (27.06.01)

Priority date (day/month/year)
30 June 2000 (30.06.00)

Applicant

MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD. et al.

 Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice: KR.US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

 Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 10 January 2002 (10.01.02) under No. WO 02/03486

# REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

#### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.91.11